

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-004453

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

G11B 7/24

(21)Application number : 03-183919

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1991

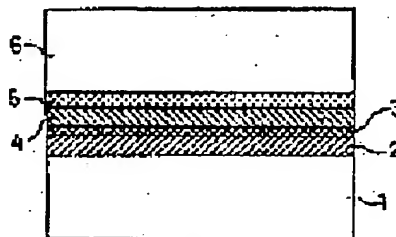
(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEO
UENO OSAMU

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the number of re-writings while maintaining an excellent recording sensitivity by forming a recording material to form a recording layer of which the optical characteristics reversibly change with a mixture between a mixed body with Ge, Sb and Te, and a mixed body of group Vb and group VIb elements.

CONSTITUTION: The subject optical recording medium is equipped with a recording layer of which the optical characteristics reversibly change by means such as light or heat, etc., on the substrate. In this case, the recording material which forms the recording layer is formed by a mixture between a mixed body of which the principal ingredients are Ge, Sb and Te, and a mixed body of which the principal ingredients are group Vb and group VIb elements. For example, the phase changing type recording medium is constituted by laminating a light incidence side protective layer 2, a recording layer 3, a light permeating side protective layer 4, an ultraviolet ray cured resin layer 5 and a protective acrylic plate 6 orderly on the upper surface of an acrylic substrate 1. The recording layer 3 is laminated by the simultaneous sputtering method using two targets of $2(\text{GeTe})(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ and BiSe.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-4453

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D 8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	X

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-183919

(22)出願日 平成3年(1991)6月28日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 小林 英夫

神奈川県海老名市本郷2274番地、富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

(72)発明者 上野 修

神奈川県海老名市本郷2274番地、富士ゼロックス株式会社海老名事業所内

(74)代理人 弁理士 中村 智廣 (外2名)

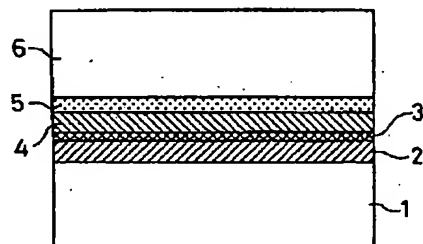
(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【目的】 高速で書換え可能であってデータの保存寿命が比較的長いというGe-Sb-Te系記録材料を使用した光記録媒体の特長を損なうことなく、優れた記録感度を維持しつつその書換え回数が著しく向上した光記録媒体を提供することにある。

【構成】 基板上に光、熱等の手段によりその光学的性質が可逆的に変化する記録層を備え、この記録層の光学的性質の変化を利用して情報の書き換え、再生を行う光記録媒体において、上記記録層を形成する記録材料がGe、Sb及びTeを主成分とする混合物とVb族元素とVb族元素とを主成分とする混合物との混合物で構成されている光記録媒体である。

1: 基板
2: 保護層
3: 記録層
4: 保護層
5: 紫外線硬化樹脂層
6: 保護板



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に光、熱等の手段によりその光学の性質が可逆的に変化する記録層を備え、この記録層の光学の性質の変化を利用して情報の書き換え、再生を行う光記録媒体において、上記記録層を形成する記録材料がGe、Sb及びTeを主成分とする混合体とVb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体との混合物で構成されていることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 Ge、Sb及びTeを主成分とする混合体がGeTeとSb₂Te₃との混合体であり、Vb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体がBi_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}Se_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Bi_{1-x}Te_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)及びBi_{1-x}Se_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)で表される混合体から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 Ge、Sb及びTeを主成分とする混合体がGeTe、Sb₂Te₃及びSbの混合体であり、Vb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体がBi_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}Se_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Bi_{1-x}Te_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)及びBi_{1-x}Se_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)で表される混合体から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板上に光、熱等の手段によりその光学の性質が可逆的に変化する記録層を備え、この記録層の光学の性質の変化を利用して情報の書き換え、再生を行う光記録媒体に係り、特に、優れた記録感度と書換え回数とを有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、基板上に形成された記録層にレーザー光等の集束光を照射し、その照射部位の記録層の光学の性質を変化させ、この光学の性質の可逆的な変化を利用して情報の書き換え、再生を行う相変化光記録媒体として、Ge-Sb-Te系光記録媒体が提案されており（特開昭63-225,934号公報）、高速で書換え可能であってデータの保存寿命が比較的最長いという特長を有することからその実用化が検討されている。

【0003】しかしながら、このようなGe-Sb-Te系光記録媒体では、その記録層を構成するGe-Sb-Te系記録材料の結晶化速度が比較的遅く、このためにアモルファス状態に留まり難くてすぐに再結晶化してしまい、アモルファス化が困難であるという問題があり、そこで熱伝導性の高い冷却層を設けて冷却速度を高くする必要があった。このために、媒体構造それ自体についても熱の逃げ易い構造にする必要があり、記録層と冷却

2

層との間に形成される保護層（光透過側保護層）の膜厚も薄くしなければならず、記録感度が低下し、また、書換え回数が大きくならない等の種々の問題が発生した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、Ge-Sb-Te系光記録媒体に生じる記録感度の低下や書換え回数の問題を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、記録層を形成する記録材料を、Ge、Sb及びTeを主成分とする混合体とVb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体との混合物で構成することにより、従来のGe-Sb-Te系光記録媒体におけるこれら記録感度や書換え回数の問題を解決できることを見出し、本発明を完成した。従って、本発明の目的は、Ge-Sb-Te系光記録媒体が有する「高速で書換え可能であってデータの保存寿命が比較的最長い」という特長を損なうことなく、その記録感度や書換え回数を改善したGe-Sb-Te系光記録媒体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、基板上に光、熱等の手段によりその光学の性質が可逆的に変化する記録層を備え、この記録層の光学の性質の変化を利用して情報の書き換え、再生を行う光記録媒体において、上記記録層を形成する記録材料がGe、Sb及びTeを主成分とする混合体とVb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体との混合物で構成されている光記録媒体である。

【0006】本発明において、記録層の記録材料を構成するGe、Sb及びTeを主成分とする混合体としては、それが可逆的な光学の性質を示すものであり、好ましくはGe、SbあるいはTeを含有する化学量論的化合物の混合体であるのがよく、具体的には、例えばGeTeとSb₂Te₃との混合体や、GeTe、Sb₂Te₃及びSbの混合体が挙げられる。

【0007】また、記録層の他の記録材料を構成するVb族元素とVIb族元素とを主成分とする混合体としても、それが化学量論的化合物であることが望ましいが、この化学量論的化合物におけるVb族元素とVIb族元素の組成を中心にしてある範囲までは同様な特性を示すのでこの様な範囲の組成までは有効である。従って、具体的には、Vb族元素とVIb族元素の組合せのうちVb、VIb、型の化合物の1種類のみを生成するBi-S系、Sb-Se系、Sb-S系の混合体についてはBi_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}Se_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)、Sb_{1-x}S_x (0.5 ≤ x ≤ 0.7)で表される混合体が挙げられ、また、上記Vb、VIb、型の化合物以外にV₁VI₂、V₂VI₃、VVI型等の化合物を生成するBi-Te系やBi-Se系の混合体についてはBi_{1-x}Te_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)やBi_{1-x}Se_x (0.2 ≤ x ≤ 0.7)で表される混合体が挙げられる。そして、これらはその1種

のみであっても、また、2種以上の混合物であってもよい。

【0008】なお、上記記録層を構成する記録材料中には、その性質を損なわない範囲で他の元素、例えばAg、Pd、Co、N、Sb、Au等を添加してもよく、Au等の元素を0.5～5重量%の範囲で添加すればアモルファスの熱安定性が増すという効果が期待できる。

【0009】これらの記録材料によって形成される記録層の層厚は、通常10～200nmであり、好ましくは20～100nmである。この記録層の層厚が200nmより厚くなると、書換え回数及び記録感度の改善という本発明の作用効果を顕著に達成することが難しくなる。なお、記録層の層厚が10nm以下になると、均一な膜を作ることが難しくなるので、蒸着、スパッタリング等の作製法では20nm以上であることが望ましい。

【0010】そして、本発明において、記録媒体の基本構造は、光透過性の基板とその上に形成される記録層とであるが、この記録層の変形を防止し、また、記録層の機械的損傷や酸化等を防止する目的で、好ましくは記録層の上面に無機誘電体で形成された光透過側の保護層が設けられる。また、上記基板を保護する目的で、あるいは入射光の表面反射を低下させる目的で、好ましくは上記基板と記録層との間に無機誘電体で形成された光入射側の保護層が設けられる。更に、光透過側の保護層の機能を強化する目的で、この光透過側保護層の上に紫外線硬化樹脂層や、更に保護板を設けてもよく、また、記録層を透過した光を反射させて光吸収率を高める等の目的で、上記光透過側保護層の上に反射層を設けてもよい。本発明においては、特に冷却速度を考慮して各層の設計をする必要がないので、例えば反射層については主に光学的な観点でその材料、膜厚、配設位置等を決定すればよく、媒体構造の設計が容易である。

【0011】なお、上記各層は、1種のみで構成してもよく、また、2種以上の材料を積層してもよい。また、上記の説明では基板側から光が入射するものとして説明しているが、基板とは反対側から光を入射させるタイプのものに適用できることは勿論である。そして、アモルファス化と結晶化については、その何れを記録とし、また、消去としてもよいことは勿論であり、オーバーライトを行う際には記録、消去の区別はない。

【0012】また、上記記録層以外の各層を構成する材料については、従来公知のものでよく特に限定されるものではなく、例えば、基板についてはガラス等の無機材料や、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリオレフィン類、ポリジクロロペンタジエン、ポリイミド、エポキシ樹脂等の樹脂材料を挙げることができ、その厚さは、変形が生じずかつゴミの悪影響を防止できる厚さであればよく、例えば1.2mmである。また、保護層については通常この種の保護層として使用される種々の無機誘電体を使用することができ、例えばZnS-SiO₂等

のほか、低熱膨張性材料であるSiO₂やSiO₂-Al₂O₃-Li₂Oを主成分とする材料等を挙げることができる。更に、反射層についてはAl合金等を使用でき、紫外線硬化樹脂層についてはエポキシアクリレート等を使用でき、更に保護板としては基板材料と同様のもの等を使用することができる。

【0013】本発明の光記録媒体における記録層や他の各層の製造法についても、特に限定されるものではなく、それぞれの層の特性に従って従来公知の種々の方法、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、分子線エビタクシー法(MBE)、化学蒸着法(CVD)等の方法を採用することができる。

【0014】

【作用】本発明によれば、記録層を形成する記録材料として、Ge、Sb及びTeを主成分とする混合体にVb族元素とVib族元素とを主成分とする混合体を混合した混合物を使用しているため、Ge、Sb及びTeを主成分とする混合体で形成された記録層に比べて、アモルファス化する際の臨界冷却速度が小さくなり、これによってアモルファス化が容易になり、従来のように記録感度を犠牲にしながらその媒体構造を熱の逃げ易い構造に設計して冷却速度を大きくする必要がなくなり、結果として記録感度の高い相変化光記録媒体とすることができるものと考えられる。また、この様に記録感度が向上すると、媒体に対する熱的負荷を軽減することができ、書換え回数の大幅な改善を図ることができる。すなわち、従来の記録感度の改善方法は、その代償として書換え回数の低減を伴うものであったが、本発明のように記録材料それ自体のアモルファス化を改善すれば、このアモルファス化が改善された分だけ媒体構造に対して積極的に書換え回数を改善するための手段、例えば保護膜の膜厚を厚くする等の手段を採ることができる。更に、本発明によれば、格子振動による熱伝導に対して、Vb族元素とVib族元素とを主成分とする混合体が不純物、すなわち散乱体として働き、これによって記録材料の熱伝導率が低下し、その分蓄熱硬化が高くなる。また、このVb族元素とVib族元素とを主成分とする混合体はアモルファスが結晶化する際の結晶核として作用し、これによって結晶化速度も向上し、この結晶化を消去に利用した場合にはその消去速度が向上することになる。

【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明する。

【0016】実施例1

図1に示すように、この実施例1の相変化型光記録媒体は、厚さ1.2mmのアクリル製基板1上に、厚さ100nmの(SiO₂)-4(ZnS)製光入射側保護層2と、この光入射側保護層2上に形成される厚さ40nmの記録層3と、この記録層3上に形成される厚さ100nmの(SiO₂)-4(ZnS)製光透過側保護層

5

4と、この光透過側保護層4上に形成される貼り合わせ用の紫外線硬化樹脂層5と、この紫外線硬化樹脂層5で貼り合わせられた厚さ1.2mmの亚克力製保護板6とで構成されている。ここで、上記各保護層2及び4はそれぞれスパッタリング法により $(\text{SiO}_2) - 4(\text{ZnS})$ 層を形成して積層されている。また、記録層3は、 $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ と Bi_2Se_3 の2枚のターゲットを用いた2元同時スパッタリング法により積層され、これら $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ と Bi_2Se_3 との比率がモル比で85:15となっている。

【0017】この様にして調製した実施例1の光記録媒体について、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価した。結果を表1に示す。なお、結晶化時間については、Arレーザにより予め初期化を行った後、記録(アモルファス化)を行うと反射率が低下し、更に消去(結晶化)を行うと反射率が再び増加するが、この際に初期化時の反射率までほぼ完全に回復するのに必要なパルス幅を結晶化時間として求めた。結晶化温度については、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱しながら反射率を測定し、結晶化に対応してこの反射率が増加し始める温度をその結晶化温度として測定した。また、記録感度については、 $\{(\text{結晶相の反射率}) \times (\text{アモルファス相の反射率})\} \div (\text{結晶相の反射率})$ の値をコントラストと定義したとき、経験的にこのコントラストが0.3程度以上の時にCN比50dBとなることがわかっているため、このコントラストが0.3となる時のレーザ出力を測定し、その値を記録感度として求めた。更に、書換え回数については、ディスクを回転数1,800rpmで回転させ、ピークパワー12~15mW及びバイアスパワー6~9mWのレーザ光を周波数1MHzと1.5MHzで変調して書換えを行い、測定されるCN比が低下し始めるまでこの書換え操作を繰り返し、その繰り返し回数を書換え回数として求めた。

【0018】実施例2

また、図2に示すように、光透過側保護層4の厚さを40nmとし、この光透過側保護層4と紫外線硬化樹脂層5との間に厚さ100nmのAl合金製の冷却層7を設け、また、記録層3として $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3) - 0.5\text{Sb}$ と Bi_2Se_3 の2枚のターゲットを用いた2元同時スパッタリング法によりこれら $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3) - 0.5\text{Sb}$ と Bi_2Se_3

6

の比率がモル比で95:5となるように積層した以外は、上記実施例1と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した実施例2の光記録媒体について、実施例1と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価した。結果を表1に示す。

【0019】実施例3

媒体構造を図1に示す実施例1の場合と同様とし、記録層3として $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ と Bi_2Te_3 の2枚のターゲットを用いた2元同時スパッタリング法によりこれら $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ と Bi_2Te_3 の比率がモル比で85:15となるように積層した以外は、上記実施例1と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した実施例3の光記録媒体について、実施例1と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価した。結果を表1に示す。

【0020】実施例4

媒体構造を図1に示す実施例1の場合と同様とし、記録層3として $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3) - 0.5\text{Sb}$ と Bi_2Te_3 と Sb_2Se_3 の3枚のターゲットを用いた3元同時スパッタリング法によりこれら $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3) - 0.5\text{Sb}$ と Bi_2Te_3 と Sb_2Se_3 との比率がモル比で85:7.5:7.5となるように積層した以外は、上記実施例1と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した実施例4の光記録媒体について、実施例1と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価した。結果を表1に示す。

【0021】比較例1

光透過側保護層4の膜厚を100nmとした以外はその媒体構造を図2に示す実施例2の場合と同様にし、記録層3として $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ のみをターゲットとして用いたスパッタリング法により $2(\text{GeTe}) - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ を積層した以外は、上記実施例1と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した比較例1の光記録媒体について、実施例1と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価した。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

40

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
結晶化時間 (ns)	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100	≤ 100
結晶化温度 (°C)	≥ 160	≥ 160	≥ 160	≥ 160	≥ 160
記録感度 (mw)	16	17	16	16	19
書換え回数 (回)	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	$> 10^5$	10^4

この表1の結果から明らかなように、比較例1の場合に記録感度が19mwで書換え回数が 10^4 回であったのに対し、各実施例の場合には、記録感度が実施例1、3及び4の場合に16mwで実施例2の場合に17mwであり、また、書換え回数が $> 10^5$ 回であり、比較例1の場合に比べて大幅に改善されていることが判明した。

【0023】実施例5

図1と同様な媒体構造において、基板1としてガラス製基板を使用し、その光入射側保護層2を厚さ100nmのZnSで構成し、光透過側保護層4を厚さ200nmのZnSで構成し、記録層3としてGe、Sb、Te、とBi、Se、の2枚のターゲットを用いた2元同時スパッタリング法によりこれらGe、Sb、Te、とBi、Se、の比率がモル比で85:15となるように積層した以外は、上記実施例1と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した実施例5の光記録媒体について、実施例1と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度及び書換え回数を測定して評価すると共に、光吸収率についても測定して評価した。結果を表2に示す。

【0024】なお、光吸収率については、光透過側保護層4と紫外線硬化樹脂層5との間で光反射率と光透過率とを測定し、 $(100 - (\text{光反射率} \times \text{光透過率}))$ の値を算出して光透過率とした。

*【0025】比較例2

実施例5と同様な媒体構造とし、記録層3としてGe、Sb、Te、の1枚ターゲットを用いたスパッタリング法によりこれらGe、Sb、Te、を積層した以外は、上記実施例5と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した比較例2の光記録媒体について、実施例5と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度、書換え回数及び光吸収率を測定して評価した。結果を表2に示す。

【0026】比較例3

図2と同様な媒体構造において、基板1としてガラス製基板を使用し、その光入射側保護層2を厚さ100nmのZnSで構成し、光透過側保護層4を厚さ40nmのZnSで構成し、また、冷却層の厚さを50nmとした。この媒体において、記録層3としてGe、Sb、Te、の1枚ターゲットを用いたスパッタリング法によりこれらGe、Sb、Te、を積層した以外は、上記実施例5と同様にして相変化光記録媒体を調製した。この様にして調製した比較例2の光記録媒体について、実施例5と同様に、その結晶化時間、結晶化温度、記録感度、書換え回数及び光吸収率を測定して評価した。結果を表2に示す。

【0027】

*【表2】

	実施例	比較例	
		2	3
結晶化時間 (ns)	60	30	60
結晶化温度 (°C)	160	163	163
記録感度 (mw)	16	> 30	19
書換え回数 (回)	$> 10^5$	10^4	$< 10^4$
光吸収率 (%)	89	81	90

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、高速で書換え可能であってデータの保存寿命が比較的長いというGe-Sb-

Te系記録材料を使用した光記録媒体の特長を損なうことなく、優れた記録感度を維持しつつその書換え回数が著しく向上した光記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の実施例及び比較例に係る相変化光記録媒体の媒体構造を示す断面説明図である。

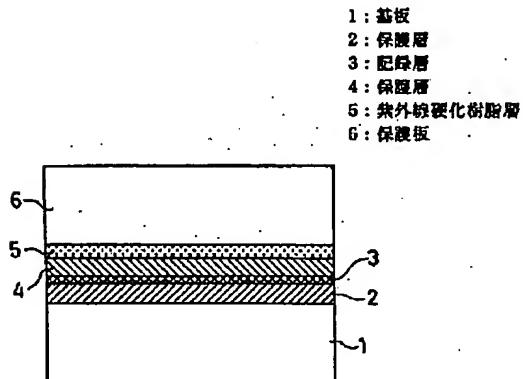
【図2】 図2は他の媒体構造を示す断面説明図である。

*

*【符号の説明】

1…基板、2…光入射側保護層、3…記録層、4…光透過側保護層、5…紫外線硬化樹脂層、6…保護板、7…冷却層。

【図1】



【図2】

